

化学気相析出法により炭素を添加した非晶質Si₃N₄に関する研究

著者	後藤 孝
号	715
発行年	1983
URL	http://hdl.handle.net/10097/11664

氏 名	後 藤 孝 ^{たかし}
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 59 年 3 月 14 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 52 年 3 月 東北大学大学院工学研究科金属材料工学専攻 博士課程前期 2 年の課程終了
学 位 論 文 題 目	化学気相析出法により炭素を添加した 非晶質 Si_3N_4 に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 平井 敏雄 東北大学教授 井垣 謙三 東北大学教授 鈴木 謙爾 東北大学教授 本間 基文

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

非晶質 Si_3N_4 は、化学的に安定であり、電気抵抗が大きく、 Na^+ イオン や K^+ イオンなどの拡散が困難であるなどの理由で、その薄膜(厚さ1000 Å程度)は、現在電子工業の分野で半導体のゲート絶縁膜、拡散マスクなどとして広く用いられている。さらに、非晶質 Si_3N_4 は熔融 Si と反応し難いことから、Si を熔融するためのるつぼの内壁を非晶質 Si_3N_4 で被覆する試みも行われている。

このように、非晶質 Si_3N_4 は主として機能材料として注目されているが、非晶質 Si_3N_4 に新しい機能を付与できれば、さらに用途が広がるものと期待される。よって、本研究では、非晶質 Si_3N_4 の新しい展開を目指し、複合化することにより非晶質 Si_3N_4 の導電性、断熱性、化学的安定性を高めることを目的とした。そこで、電気伝導度が大きく、熱伝導度の小さい微細な粒を非晶質 Si_3N_4 中に分散することができれば、上記目的の達成が可能と考え、分散させる対象物質として炭素を選択した。炭素が分散した非晶質 Si_3N_4 の合成は焼結法では、焼結温度が高く非晶質 Si_3N_4 が結晶化したり、炭素と非晶質 Si_3N_4 が化学反応を起こすため、極めて困難であり、気相析出法によってのみ可能である。気相析出法には、反応性スパッター法、グロー放電法、化学気相析出(以下CVDと略記する)法などがあるが、従来のこれらの方法では生成速度が小さい(通常 $1\mu\text{m min}^{-1}$ 以下)ので、諸性質の測定が可能な板状で1mm以上の厚みを有するものを合成するの

には、従来の気相析出法は不適當である。

そこで本研究では、著者らにより開発された高速CVD法を用い、非晶質 Si_3N_4 と炭素を気相から同時に基板上に析出させることにより、炭素を複合化した非晶質 Si_3N_4 (以下非晶質 Si_3N_4 -Cと略記する) を合成することを試み、さらに合成した非晶質 Si_3N_4 -C の構造及び電氣的、熱的、化学的諸性質を調べ、構造とこれら諸性質との関係を明らかにした。

第2章 予備考察

CVD法による非晶質 Si_3N_4 の合成及び構造、さらに各種添加物の複合化に関する従来の研究について予備考察を行った。その結果、CVD法による非晶質 Si_3N_4 への複合化は、新材料を研究開発するための有効な手法であることが明らかになった。

第3章 非晶質 Si_3N_4 -C の合成

まず、均質な非晶質 Si_3N_4 -C を得るためのCVD条件について検討した。原料ガスは、 SiCl_4 、 NH_3 、 H_2 及び C_3H_8 である。合成温度 (以下 T_{dep} と略記する) を $1100^\circ\sim 1600^\circ\text{C}$ 、CVD炉内のガスの全圧力 (以下 P_{tot} と略記する) を $30\sim 300$ Torr の範囲で、原料ガスの濃度比も種々変化させて合成実験を行った。その結果、均質な非晶質 Si_3N_4 -C を得るための最適なCVD条件は、 $T_{\text{dep}} = 1100^\circ\sim 1300^\circ\text{C}$ 、 $P_{\text{tot}} = 30\sim 70$ Torr の範囲であり、 SiCl_4 、 NH_3 、 H_2 及び C_3H_8 ガスの流量は、それぞれ、170、60、70及び $10\sim 100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ であることが明らかになった。なお、結晶質の Si-N-C 系の化合物や、結晶質 Si_3N_4 と結晶質 SiC の均一な混合物などは生成しないことが判明した。

次に、合成した非晶質 Si_3N_4 -C の炭素濃度、密度、生成速度などと、CVD条件との関係を調べた。炭素濃度と密度は主に C_3H_8 ガスの流量 (以下 $\text{FR}(\text{C}_3\text{H}_8)$ と略記する) によって変化し、 T_{dep} 及び P_{tot} の影響はわずかであった。炭素濃度は $\text{FR}(\text{C}_3\text{H}_8)$ の増加とともに増大したが、密度は $\text{FR}(\text{C}_3\text{H}_8)$ の増加とともに減少した。また、密度は炭素濃度の増加とともに直線的に減少し、非晶質 Si_3N_4 -C を、非晶質 Si_3N_4 と密度が 1.6 g cm^{-3} の炭素の混合物と仮定したときの混合則による計算値とよく一致した。非晶質 Si_3N_4 -C の生成速度は、 T_{dep} 及び P_{tot} の増加とともに増大し、 $\text{FR}(\text{C}_3\text{H}_8)$ にはほとんど影響されなかった。本実験で達成された最大の生成速度は 0.6 mm h^{-1} であり、この値は、従来の種々の方法での非晶質 Si_3N_4 膜の生成速度の10倍以上の高速度である。さらに、密度と生成速度の測定結果から、非晶質 Si_3N_4 -C の生成の際の活性化エネルギーは $20\sim 38\text{ kcal mol}^{-1}$ と求められ、非晶質 Si_3N_4 -C の生成の律速段階が、核発生・成長の過程であると推察された。

第4章 非晶質 Si_3N_4 -C の構造

本研究で合成した非晶質 Si_3N_4 -C の構造について、ESCA、EPMA、TEM及びSEMなどを用いて調べた。

ESCAの結果から、非晶質 Si_3N_4 -C の $\text{C } 1s$ の結合エネルギーは、人造黒鉛や非晶質炭素

の C 1s の結合エネルギーに一致し、Si 2p 及び N 1s の結合エネルギーは、ともに炭素を含まない非晶質 Si_3N_4 のそれぞれの結合エネルギーに一致することが判明した。従って、非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ は、単体の炭素と非晶質 Si_3N_4 の混合物であると推察された。また、EPMAの結果から、非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ の Si-K α 及び N-K α の特性X線のカウント数の比は、非晶質 Si_3N_4 のカウント数の比と一致し、炭素濃度が変化しても、その比の値は一定であることが明らかになった。このEPMAの結果からも、非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ は、非晶質 Si_3N_4 と炭素の混合物であるという考えが裏付けられた。次に、非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ をフッ酸で処理することにより、非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ 中の炭素の構造及び形状を調べた。非晶質 Si_3N_4 はフッ酸に比較的容易に侵され、 $[\text{SiF}_6^{2-}]$ イオンと $[\text{NH}_4^+]$ イオンになって溶解するが、炭素はフッ酸には侵されない。従って、非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ をフッ酸で処理することにより、炭素だけがフッ酸に侵されないで残る。この残った炭素をTEMで調べた結果、非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ 中の炭素は非晶質であり、径が約 1000\AA の粒状であることが明らかになった。さらに、非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ を高温・高真空中で熱処理することにより、非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ 中での炭素の分布の様子を調べた。非晶質 Si_3N_4 を高温・高真空中に保つと、比較的容易に蒸発するが、炭素が共存すると SiC を形成する。従って、非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ を熱処理すると、非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ 中の炭素は SiC を形成して残り、マトリックスの非晶質 Si_3N_4 は蒸発する。この残った SiC の様子をSEMで調べた結果、非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ 中の炭素粒は、3次元的なネットワークを形成し、互いに連結して存在しているものと推察された。

第5章 非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ の性質

非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ の電気的性質、熱的性質、化学的性質について検討した。

非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ の直流電気伝導度を測定した結果、0.2 wt %以上の炭素を含む非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ の電気伝導度は $10^{-3} \sim 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ であった。この値は炭素を含まない非晶質 Si_3N_4 の $10^9 \sim 10^{10}$ 倍以上の値である。導電性の高い非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ の電気伝導の活性化エネルギーは、0.02 ~ 0.06 eV であり、この値は非晶質炭素の電気伝導の活性化エネルギーの値とよく一致した。また、直流電気伝導度と炭素濃度の関係は、並列モデルによってよく説明できた。前章の結果と総合すると、非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ の導電性が著しく増大するのは、非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ 中に形成された非晶質炭素粒の3次元的なネットワークを電気が流れるためと結論された。

次に、非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ の熱的性質を測定した。非晶質 Si_3N_4 の熱伝導度は約 $10^{-2} \text{ cal cm}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ K}^{-1}$ である。一方、非晶質炭素は非晶質 Si_3N_4 よりさらに熱伝導度が小さいため、非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ の熱伝導度は炭素濃度の増加とともに減少し、例えば 6 wt %の炭素を含む非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ の熱伝導度は、炭素を含まない非晶質 Si_3N_4 の熱伝導度の約 0.7 倍に減少した。また、非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ の熱伝導度と炭素濃度の関係は、直流電気伝導度の場合と同様、並列モデルによって説明することができた。

非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ の化学的性質として、フッ酸中におけるエッチング速度と、高温・高真空中における蒸発速度を測定した。非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ のエッチング速度は炭素濃度の増加とともに減少し、例えば 6 wt %の炭素を含む非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ のエッチング速度は、炭素を含まない非晶質

Si_3N_4 のエッチング速度の約 $1/40$ であった。このエッチング速度の減少を、エッチングによる表面組織の変化及び残留内部応力の変化と関連づけて考察した。また、非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ の蒸発速度は非晶質 Si_3N_4 の蒸発速度よりも小さかった。これは、非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ 中の炭素粒がマトリックスの非晶質 Si_3N_4 と反応し、 β 型の SiC を形成することに起因すると結論された。

第 6 章 総 括

本研究は、CVD法を用いて非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ を合成し、その構造及び諸性質を検討したものである。それらを要約すると次の通りである。

- (1) 均質な非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ を得るための最適なCVD条件を見い出した。
- (2) 非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ は非晶質 Si_3N_4 と非晶質炭素の混合物であり、非晶質炭素は微細な粒状（約 1000 \AA ）で、3次元的なネットワークを形成して互いに連結して存在する。
- (3) 非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ は、非晶質 Si_3N_4 に比較して導電性が著しく高く、しかも断熱性も高く、化学的にも安定である。

従来、非晶質 Si_3N_4 は電気絶縁性のために限られた用途しかなかったが、本研究により導電性の高い非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ が開発され、断熱性、耐蝕性、高温安定性などを合わせ持つ導電性の被膜用材料あるいはバルク材料としての応用が期待される。

審 査 結 果 の 要 旨

非晶質 Si_3N_4 は Na^+ や K^+ イオンなどを拡散し難いことから、半導体のゲート絶膜縁や拡散マスクとして用いられるなど注目されている材料である。本論文は、この非晶質 Si_3N_4 に新しい機能を付与することを目的とし、化学気相析出 (CVD) 法により、非晶質 Si_3N_4 と炭素を複合化した新しい材料 (以下非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{C}$ と略記する) を合成し、その構造および諸性質を調べた結果をまとめたもので、全編 6 章よりなる。

第 1 章は緒論である。

第 2 章では、CVD 法による非晶質 Si_3N_4 の合成、構造および複合化に関する従来の研究について概説している。

第 3 章では、 $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{NH}_3 - \text{H}_2$ に C_3H_8 を混入したガス系を用いた CVD 法により非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{C}$ の合成を試み、厚さ数 mm の板状析出物を合成している。この析出物の表面組織、炭素濃度、密度、生成速度に及ぼす CVD 条件の影響を調べ、また、非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{C}$ の生成機構についても検討を行い、均質な非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{C}$ を得るための最適な合成条件を確立している。

第 4 章では、非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{C}$ の構造について述べている。非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{C}$ は Si_3N_4 と炭素の混合物であり、径が約 1000 Å の粒状の非晶質炭素が、非晶質 Si_3N_4 マトリックス内で互いに連結した 3 次元ネットワークを形成した構造であることを明らかにしている。

第 5 章では、非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{C}$ の性質について述べている。0.2 wt % 以上の炭素を含む試料が極めて高い導電性を有することを示し、導電性が炭素粒の 3 次元ネットワークに依存していることを明らかにしている。次に熱的性質を測定し、熱伝導度の炭素濃度依存性を、非晶質 Si_3N_4 と非晶質炭素の並列モデルによって説明している。さらに、フッ酸中におけるエッチング速度と、高温・高真空下における蒸発速度を測定し、いずれも炭素濃度の増加とともに減少することを示し、エッチング機構および蒸発機構について考察を行い、非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{C}$ が高導電性を有し、断熱性、耐蝕性、高温安定性に優れていることを示している。

第 6 章は総括である。

以上要するに、本論文は、非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{C}$ の CVD 法による合成条件、構造ならびに諸性質を明らかにし、非晶質 Si_3N_4 の高導電性材料への新しい応用を切り開いたものであり、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。